

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

534 120

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/044030 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08G 63/00, C08F 4/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003266

(22) Date de dépôt international :
3 novembre 2003 (03.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/13828 5 novembre 2002 (05.11.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LINE-
MANN, Reinhard [FR/FR]; 5, rue Eugène Boudin,
F-27300 Bernay (FR). LE, Guillaume [FR/FR]; 61,
boulevard Vannier, Résidence des Perspectives, F-14000
Caen (FR).

(74) Mandataire : MOUTTET, Marie-Paule; Atofina, 4-8,
Cour Michelet-La Défense 10, F-92091 Paris La Défense
Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour toutes les désignations
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US
seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
ques

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: SYNTHESIS METHOD FOR POLYDIMETHYLKETENE BY FRIEDEL-CRAFT CATIONIC POLYMERIZATION
OF DIMETHYLKETENE

(54) Titre : PROCEDE DE SYNTHESE DU POLYDIMETHYLCETENE PAR POLYMERISATION CATIONIQUE DU TYPE
FRIEDEL ET CRAFT DU DIMETHYLCETENE

(57) Abstract: The invention concerns a cationic catalysis system comprising an initiator (I), a catalyst (K) and a cocatalyst (CoK). The cocatalyst (CoK) is an agent releasing the active polymerizing center of its counter-anion generated by the reaction between the catalyst (K) and the initiator (I). Said cocatalyst is characterized by the existence of a double bond electron-depleted by an electroattractive group. It is selected for example from the group consisting of the following complexing agents including o-chloranyl (3, 4, 5, 6-tetrachloro-1,2-benzoquinone), p-chloranyl (2, 3, 5, 6-tetrachloro-1,4-benzoquinone), nitrobenzene, trinitrobenzene or tetracyanoethylene.

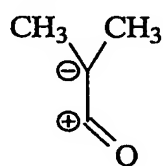
(57) Abrégé : L'invention a pour objet un système de catalyse cationique comprenant un initiateur (I), un catalyseur (K) et un co-catalyseur (CoK). Le co-catalyseur (CoK) est un agent libérant le centre actif de polymérisation de son contre-anion généré par la réaction entre le catalyseur (K) et l'initiateur (I). Ce co-catalyseur se caractérise par l'existence d'une double liaison appauvrie en électron par un groupement électroattracteur. Il est pris par exemple dans le groupe de complexants suivants comprenant l'o-chloranyl (3, 4, 5, 6-tétrachloro-1,2-benzoquinone), le p-chloranyl (2, 3, 5, 6-tétrachloro-1,4-benzoquinone), le nitrobenzène, le trinitrobenzène ou le tétracyanoéthylène.

PROCEDE DE SYNTHESE DU POLYDIMETHYLCETENE PAR POLYMERISATION CATIONIQUE DU TYPE FRIEDEL ET CRAFT DU DIMETHYLCETENE

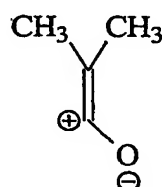
=====

L'invention a pour objet un procédé de synthèse d'un polymère, le polydiméthylcétène (abrégé PDMK dans la suite du texte) à partir du diméthylcétène (abrégé DMK dans la suite du texte) comme comonomère. La synthèse de ce polymère se fait par un procédé de polymérisation catalytique cationique mettant en jeu un initiateur, un catalyseur et un co-catalyseur. L'invention a également pour objet le polymère obtenu par ledit procédé.

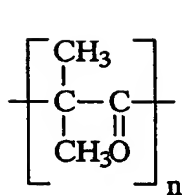
La présence de deux doubles liaisons adjacentes carbone-carbone et carbone-oxygène confère au diméthylcétène une réactivité très importante. Il est intéressant d'orienter sélectivement l'ouverture de l'une ou l'autre des doubles liaisons afin de promouvoir une polymérisation régulière des unités monomère (A) conduisant à des polymères de structures β -cétonique (PolyA) ou une polymérisation régulière des unités monomère (B) conduisant à des polymères de structures de type polyacétal vinylique (PolyB), voire à l'addition alternée des unités (A) et (B) conduisant à un polyester vinylique (PolyAB).



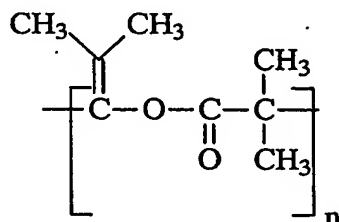
(A)



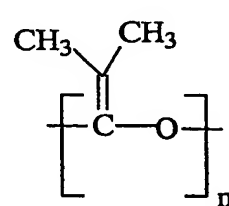
(B)



PolyA



PolyAB



PolyB

La première polymérisation du DMK a été décrite par H. Staudinger en 1925. Il opérait à une température de -80°C à 0°C en présence de triméthylamine comme catalyseur. Le produit obtenu a été décrit comme un composé cyclique trimère contenant 3 unités de monomères (A) et 2 unités de monomères (B), amorphe et non cristallisable.

Le brevet GB-893,308 divulgue la synthèse d'un polymère cristallin issu de la polymérisation d'unités (A) et (B) à une température comprise entre -80°C et -20°C avec des catalyseurs à base d'aluminium ($\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Br}_2$, AlBr_3 , $\text{AlCl}_3.\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, AlEt_3), à base de Béryllium ($\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) ou à base de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$).

5 Le brevet GB-987,370 est relatif à une amélioration du brevet précédent. Il fournit un procédé de synthèse de PDMK contenant plus de 93% en poids de motif β -cétonique en réalisant la synthèse dans un solvant ayant une constante diélectrique élevée et en présence de AlBr_3 ou de AlCl_2Et . Les solvants utilisés sont le nitrobenzène, le toluène le dichlorométhane, le 1,1,1,2-tétrachloroéthane et le 1,1-dichloroéthylène.

10 L'état de l'art dans le domaine de la polymérisation cationique du diméthylcétène (DMK) ne fait pas état de l'emploi d'une part d'un initiateur ou amorceur (I), ni d'un cocatalyseur (coK). Le catalyseur généralement employé est un acide Lewis mis en suspension seul dans un solvant ou un mélange de solvant. Dans quelque cas, l'acide de Lewis est solubilisé dans un solvant polaire ou un mélange de solvants dont l'un au moins est polaire.

15 Toutefois, si ces procédés utilisant uniquement un acide de Lewis en tant que catalyseur permettent d'obtenir un polymère β -cétonique avec une sélectivité élevée, les rendements de synthèse sont trop faibles pour envisager une exploitation industrielle (rendement <65%). En effet, dans de tels systèmes, deux modes d'initiation se superposent :

- Une initiation due à la réaction entre les traces d'eau et l'acide de Lewis libérant un proton acide, véritable initiateur de la polymérisation cationique du DMK.
- Une initiation due à l'auto-dissociation de l'acide de Lewis générant deux espèces ioniques de charges opposées par le mécanisme BIE (Binary Ionogenic Equilibria). Dans ce cas, on génère une entité Zwitterion qui est en partie à l'origine de la formation des trimères. L'utilisation des solvants polaires est alors essentielle pour séparer les charges et limiter la formation de trimères, mais ces solvants polaires (nitrobenzène, dérivés nitro, chloroforme) de par leur toxicité limitent une production à grande échelle de ces polymères. Il est également important de noter deux difficultés supplémentaires dans cette chimie : la toxicité du DMK et sa propension à générer des peroxydes explosifs.

25 La demanderesse a maintenant trouvé que selon les conditions opératoires de la polymérisation du DMK, il est possible d'orienter sélectivement la polymérisation vers la formation d'un polymère de structure β -cétonique avec de très bons rendements >65% et en présence de solvants usuels, peu onéreux et ne présentant pas le degré de dangerosité des solvants mentionnés ci-dessus. De plus, pour une meilleure efficacité et

une meilleure reproductibilité, la demanderesse s'est placée en catalyse cationique nécessitant un catalyseur soluble dans le solvant utilisé. Elle s'est également débarrassée des problèmes de formation de peroxydes afin de permettre une production sans danger du PDMK ainsi que des problèmes de réactions de transfert parasitant les résultats et entraînant la formation de chaînes de masse moléculaire faible. Ces
5 différents paramètres permettent une synthèse à grande échelle de PDMK.

L'invention a pour objet un système de catalyse cationique comprenant un initiateur (I), un catalyseur (K) et un co-catalyseur (CoK).

Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que
10 le co-catalyseur (CoK) est un agent libérant le centre actif de polymérisation de son contre-anion généré par la réaction entre le catalyseur (K) et l'initiateur (I).

Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que le co-catalyseur (CoK) est une molécule possédant au moins une double liaison appauvrie en électron par un groupement électro-attracteur. On peut citer par
15 exemple les molécules suivantes l'o-chloranyl (3,4,5,6-tétrachloro-1,2-benzoquinone), le p-chloranyl (2,3,5,6-tétrachloro-1,4-benzoquinone), le nitrobenzène, le trinitrobenzène, le difluoronitrobenzène, le tétracyanoéthylène, le pentafluorobenzène, l'hexafluorobenzène ou l'octafluorotoluène.

Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que
20 le catalyseur (K) comprend un élément (M) appartenant aux colonnes IB, IIB et A, IIIB et IIIA, IVB et IVA, VB et VA, VIIIB du tableau de classification périodique des éléments.

Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que l'élément (M) est pris dans le groupe contenant les éléments chimiques B, Ti, Sn, Al, Hf, Zn, Be, Sb, Ga, In, Zr, V, As et Bi.

25 Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que le catalyseur (K) est un acide de Lewis de formule générale R_nMX_{3-n} pour M un élément appartenant à la colonne IIIA, de formule générale MX_4 pour M un élément appartenant aux colonnes VA, IVA et IVB et de formule générale MX_5 pour M un élément appartenant à la colonne VB avec :

- 30 - R un radical monovalent pris dans le groupe contenant le trifluorométhylsulphonate, les groupements hydrocarbonés de 1 à 12 atomes de carbone de type alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl et des alkoxy ;
- X un atome d'halogène pris dans le groupe F, Cl, Br et I ;
- 35 - n un nombre entier de 0 à 3.

Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que le catalyseur est pris dans le groupe comprenant $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $SnCl_4$, VCl_4 , SbF_5 , $AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3 , BCl_3 , $FeCl_3$, $EtAlCl_2$, $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$, Et_2AlCl , $AlMe_3$ et $AlEt_3$.

Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que l'initiateur (I) peut être une molécule monofonctionnelle (I1), une molécule difonctionnelle (I2), une molécule substituée par un ou des atomes d'halogène (I3) ou un acide de Brönsted (I4).

5 L'invention a également pour objet un procédé de polymérisation cationique de monomères de C3 à C10 mettant en jeu un système catalytique tel que décrit précédemment.

Selon un mode de réalisation, le procédé est caractérisé en ce que les monomères sont pris dans le groupe comprenant diméthylcétène, isobutylène, but-1-
10 ène, 4-méthylpent-1-ène, oct-1-ène, 2-méthylbut-1-ène, 3-méthylbut-1-ène, 2-méthylbut-2-ène, styrène, les styrènes substitués par des radicaux alkyls tels que α -méthylstyrène, p-méthylstyrène, les styrènes halogéno-substitués tel que p-chlorostyrène, propylène, isopentène, les monomères vinyliques en générale et les éthers vinyliques en particulier, les dioléfines ou les cyclodioléfines à diènes conjugués tels que 1,3-
15 butadiène, 2,3-diméthyl-1,3-butanediène, hexanediène, myrcène, 6,6-diméthyl-fulvène, pipérylène, isoprène, cyclopentadiène, cyclohexanediène, vinylnorbornène et β -pinène.

L'invention est de plus relative au polymère susceptible d'être obtenu par le procédé précédemment décrit et concerne également l'utilisation du système
20 catalytique défini plus haut.

Les avantages de l'invention sont les suivants :

- le système catalytique ainsi généré soit avant la polymérisation ou in-situ permet d'éviter la formation de trimère qui se produit lors de la polymérisation du DMK en présence d'un acide de Lewis seul. En effet,
25 l'espèce qui amorce la polymérisation produit une extrémité neutre qui évite ainsi la formation du zwitterion intermédiaire au trimère. Ce procédé permet donc de travailler dans des solvants apolaires ou de polarités moyennes dont la toxicité est compatible avec une utilisation à grande échelle contrairement aux solvants polaires cités plus haut, sans formation
30 de trimère.
- Le système catalytique permet de contrôler la nature des bouts de chaînes en choisissant la nature de l'amorceur ou initiateur. On peut ainsi introduire en bout de chaîne une fonctionnalité non réactive en polymérisation cationique mais qui permet une modification ultérieure du polymère.
35 D'autre part, on peut aussi générer des polymères branchés ou en étoile en utilisant un amorceur de fonctionnalité supérieure à 2.
- Le co-catalyseur (CoK) du système catalytique (I+K+CoK) permet selon sa nature de solubiliser le catalyseur (K) même en milieu faiblement polaire et

soluble même à des concentrations fortes de l'ordre de 1 M d'acide de Lewis en tant que catalyseur (K) alors qu'il est généralement difficile de solubiliser cet acide dans des solvants de faible polarité. Par exemple, la solubilité de l' AlCl_3 en absence du co-catalyseur ne dépasse pas $1,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ dans le dichlorométhane. De plus, le système catalytique selon l'invention présente une activité catalytique accrue d'où la possibilité d'utiliser le catalyseur en moindre quantité. On observe donc une augmentation de la cinétique de la réaction avec la libération du centre actif (oxo-carbénium) de son contre-anion. On observe également une diminution des réactions de transfert grâce à la capture dudit contre-anion. On obtient ainsi des chaînes à masses molaires plus élevées et une augmentation du rendement.

La **figure 1** représente la phase d'initiation de la polymérisation cationique avec AlBr_3 comme catalyseur (k), le chlorure de tertiobutyle comme initiateur (I) et l'o-chloranyl comme co-catalyseur (CoK).

Nous allons maintenant décrire plus en détail l'invention.

Le système de catalyse cationique selon l'invention implique un initiateur (I), un catalyseur (K) et un co-catalyseur (CoK).

Notre système de catalyse cationique ne se limite pas à la polymérisation du DMK. D'autres monomères peuvent également être polymérisés avec ce système tel que l'isobutylène, le but-1-ène, le 4-méthylpent-1-ène, l'oct-1-ène, le 2-méthylbut-1-ène, le 3-méthylbut-1-ène, le 2-méthylbut-2-ène, le styrène, les styrènes substitués par des radicaux alkyls tels que l' α -méthylstyrène, le p-méthylstyrène, les styrènes halogénosubstitués tel que le p-chlorostyrène, le propylène, l'isopentène, les monomères vinyliques en générale et les éthers vinyliques en particulier, les dioléfines et les cyclodioléfines à diènes conjugués tels que le 1,3-butadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butanediène, l'hexanediène, le myrcène, le 6,6-diméthyl-fulvène, le pipérylène, l'isoprène, le cyclopentadiène, le cyclohexanediène, le vinylnorbornène et le β -pinène.

Le solvant dans lequel a lieu la polymérisation a également un rôle important. Il doit non seulement favoriser la séparation des charges mais également solvater les chaînes en croissance pour ralentir la précipitation tout en ne gênant pas l'approche du monomère par la formation de cage à solvant. Si les solvants polaires favorisent la dissociation des paires d'ions par leur constante diélectrique élevée et donc augmentent la proportion d'ions libres réactifs, ils solvatent également préférentiellement les centres actifs et donc limitent les conversions en gênant l'approche du monomère. De manière générale, il ne faut pas qu'il y ait d'entraves à la solvation des centres actifs par le DMK. Dans un solvant apolaire ou moyennement polaire, le DMK solvatera préférentiellement les chaînes en croissance mais les réactions

de transfert seront favorisées par le solvant, l'emploi d'un agent complexant permet alors de limiter ces réactions afin d'obtenir des masses molaires élevées.

La polymérisation peut donc avoir lieu dans un solvant de type hydrocarbure saturé ou insaturé, aliphatique ou alicyclique et substitué ou non substitué. La réaction
5 peut également avoir lieu dans un mélange de solvants de ce type. On peut citer à titre d'exemple les hydrocarbures tels que les hexanes, les heptanes, le toluène, le méthylcyclohexane, l'éthylcyclohexane, le propylcyclohexane, les chlorures d'alkyl (halogéné primaire et secondaire) tel que le chlorure de méthylène, le chlorure d'éthyle, le chlorure de propyle, le chlorure de butyle, le chlorure de pentyle, le chlorure d'hexyle,
10 le chlorobenzène, le dichlorométhane, le chloroforme et les mêmes composés avec un ou des atomes (selon les cas) de brome à la place du ou des atomes de chlore, les hydrocarbures non aromatiques nitrés tel que le nitrométhane, le nitroéthane et le nitropropane. Toutefois, les solvants non toxiques et non polluants seront généralement préférés.

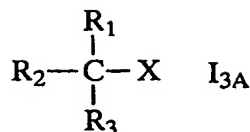
15 Concernant l'initiateur (I) ou amorceur, il est choisi dans les initiateurs classiques rentrant dans la composition des systèmes de Friedel et Craft pour la polymérisation cationique des oléfines, il peut être :

- (I1) mono-fonctionnel, c'est à dire présenter une seule fonction chimique et avoir une formule chimique générale suivante :

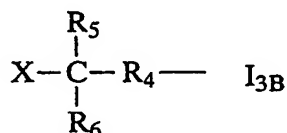
20 $R_1\text{-CO-X}$, $R_1\text{-COO-R}_2$ et $R_1\text{-O-R}_2$ avec les groupements R_1 et R_2 pris dans le groupe comprenant les éléments suivants : un atome d'hydrogène, un groupement alkyl/aryle tel que CH_3 , CH_3CH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, C_6H_5 et des cycles aromatiques substitués, les groupements R_1 et R_2 pouvant être identiques ou différents, et X égale à un atome d'halogène (F, Cl, Br, I) ;

25 - (I2) di-fonctionnel, c'est à dire présenter deux fonctions chimiques et avoir une formule chimique générale suivante : $\text{X}_1\text{-CO-R-CO-X}_2$, $\text{R}_1\text{-O-CO-R-CO-O-R}_2$ avec le groupement R pris dans le groupe comprenant les éléments suivants : un groupement alkyl /aryl tel que CH_3 , CH_3CH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, C_6H_5 et des cycles aromatiques substitués, et les
30 groupements R_1 et R_2 pris dans le groupe comprenant les éléments suivants : un atome d'hydrogène, un groupement alkyl, aryl tel que CH_3 , CH_3CH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, C_6H_5 , et des cycles aromatiques substitués, les groupements R_1 et R_2 pouvant être identiques ou différents, et X_1 et X_2 pris dans le groupe contenant F, Cl, Br et I, les groupements X_1 et X_2 pouvant
35 être identiques ou différents ;

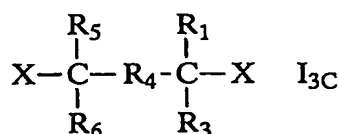
- (I3) un dérivé halogéné de formule chimique générale suivante :



5 dans laquelle X est un halogène (F, Cl Br ou I), R₁ est sélectionné dans le groupe contenant des groupements alkyl de 1 à 8 atomes de carbone et des groupements alcène ayant de 2 à 8 atomes de carbone, R₂ est sélectionné dans le groupe contenant des groupements alkyl ayant de 4 à 200 atomes de carbone, des groupements alcène, phényl, phénylalkyl (radical en position alkyl), alkylphényl (radical en position phényl) ayant de 2 à 8 atomes de carbone, des groupements cycloalkyl ayant de 3 à 10 atomes de carbone, R₃ est pris dans le groupe comprenant des groupements alkyl ayant de 1 à 8 atomes de carbone et des groupements alcène et phénylalkyl (radical alkyl) ayant de 2 à 8 atomes de carbone, R₁, R₂, R₃ peuvent aussi être de la forme adamantyl ou bornyl avec X étant dans une position de carbone tertiaire ;
ou de formule chimique générale suivante :



15 dans laquelle X est halogène (F, Cl, Br ou I), R₅ est pris dans le groupe comprenant des groupements alkyl ayant de 1 à 8 atomes de carbone et des groupements alcène ayant de 2 à 8 atomes de carbone, R₆ est pris dans le groupe comprenant des groupements alkyl ayant de 1 à 8 atomes de carbone et des groupements alcène ou phénylalkyl (radical alkyl) ayant
20 de 2 à 8 atomes de carbone et R₄ pris dans le groupe comprenant les groupements phénylène, biphényl, α,ω-diphénylalcane et -(CH₂)_n - avec n un nombre entier de 1 à 10 ;
ou de formule chimique générale suivante :



25 avec X, R₁, R₃, R₄, R₅ et R₆ tels que définis plus haut;

- (I4) un acide protique comme par exemple CF₃SO₃H, H₂SO₄ ou HClO₄, HBr, HCl, et HI.

On peut citer à titre d'exemples comme initiateurs (I), les esters de cumyl d'acides hydrocarbonés tel que le 2-acétyl-2-phénylpropane, les alkylcumyl éthers tel que 2-méthoxy-2-phénylpropane, 1,4-di(2-méthoxy-2-propyl)benzène, les halogénures de cumyl particulièrement les chlorés tel que le 2-chloro-2-phénylpropane, le (1-chloro-1-méthyléthyl)benzène, le 1,4-di(2-chloro-2-propyl)benzène, le 1,3,5-tri(2-chloro-2-propyl)benzène, les halogénures aliphatiques particulièrement les chlorés tel que le 2-chloro-2,4,4-triméthylpentane (TMPCl), le 2-bromo-2,4,4-triméthylpentane (TMPBr), le 2,6-dichloro-2,4,4,6-tetraméthylheptane, les hydroxylaliphatiques ou les hydroxycumyls tel que 1,4-di((2-hydroxyl-2-propyl)-benzène), le 2,6-dihydroxyl-2,4,4,6-tetraméthyl-heptane, le 1-chloroadamantane, le 1-chlorobornane, le 5-tert-butyl-1,3-di(1-chloro-1-méthyléthyl)benzène et autres composés similaires.

Concernant le catalyseur (K), c'est un acide de Lewis, préférentiellement un acide de Lewis fort (tel que par exemple : $AlCl_3$, $AlBr_3$, $EtAlCl_2$, BF_3 , BCl_3 , SbF_5 , $SiCl_4$) afin de privilégier la structure cétonique, de formule chimique générale R_nMX_{3-n} , MX_4 ou MX_y selon la nature de l'élément M avec :

- M un élément appartenant aux colonnes IB, IIB et A, IIIB et IIIA, IVB et IVA, VB et VA, VIIIB du tableau de classification périodique des éléments, à titre d'exemples, on peut citer pour M les éléments suivants : B, Ti, Sn, Al, Zn, Be, Sb, Ga, In, Zr, V, As, Bi. De préférence, M appartient aux colonnes :
 - IIIA (formule R_nMX_{3-n}) ;
 - VA et VB (formule MX_y) ;
 - IVA et IVB (formule MX_4) ;
- R un radical monovalent pris dans le groupe contenant le trifluorométhylsulphonate, les groupements hydrocarbonés de 1 à 12 atomes de carbone de type alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl et des alkoxy tels que par exemple les groupements suivants CH_3 , CH_3CH_2 , $(CH_3)_2CH$, $(CH_3)_3C$, C_6H_5 , des cycles aromatiques substitués, OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 . Les termes « arylalkyl » et « alkylaryl » font référence à un radical contenant des structures aliphatique et aromatique couplées, le radical étant en position alkyl dans le premier cas et aryl dans le second cas.
- X un halogène pris dans le groupe F, Cl, Br et I, de préférence Cl.
- n un nombre entier de 0 à 3 et y un nombre entier de 3 à 5.

A titre d'exemple, on peut citer $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $SnCl_4$, VCl_4 , SbF_5 , $AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3 , BCl_3 , $FeCl_3$, $EtAlCl_2$ (abrégé EADC), $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ (abrégé EASC) et Et_2AlCl (abrégé DEAC), $AlMe_3$ et $AlEt_3$. Les acides de Lewis peuvent également être supportés sur des argiles, des zéolithes, de la silice ou de la silice alumina, ceci permettant la récupération du catalyseur supporté à la fin de la réaction et donc son recyclage.

Les acides de Lewis particulièrement préférés pour notre système de polymérisation cationique sont AlCl_3 , AlBr_3 , EADC, EASC, DEAC, BF_3 , TiCl_4 .

Concernant le co-catalyseur (CoK), c'est un agent libérant le centre actif de polymérisation du contre-anion généré par la réaction entre le catalyseur (K) et l'initiateur (I). Le centre actif de polymérisation est ainsi rendu plus accessible grâce à l'action du CoK. Le co-catalyseur est en particulier un agent complexant servant à complexer le contre-anion généré par la réaction entre le catalyseur et l'initiateur ce qui a pour effet de libérer le centre actif de polymérisation. On peut citer à titre d'exemples l'o-chloranyl (3,4,5,6-tétrachloro-1,2-benzoquinone), le p-chloranyl (2,3,5,6-tétrachloro-1,4-benzoquinone), le nitrobenzène, le trinitrobenzène ou le tétracyanoéthylène.

On ne sortirait pas de l'invention si l'on utilisait un agent de transfert et/ou un limiteur de longueur de chaînes bien connue de l'homme de l'art dans le domaine de la catalyse cationique en plus des protagonistes de la catalyse cités plus haut.

Afin de réaliser la polymérisation du DMK en polydiméthylcétène (PDMK), on procède au refroidissement du réacteur de polymérisation à la température de polymérisation indiquée dans le **tableau 1** suivant. Le DMK gazeux est purifié (par absorption/désorption) avec un solvant de lavage neutre comme par exemple un n-alcane ou un aromatique et est ensuite absorbé dans le solvant de polymérisation. Le mélange K, I, CoK est ensuite soit préparé in-situ dans le solvant de polymérisation avant ou après l'absorption du DMK dans le solvant de polymérisation, soit préparé en solution ex-situ puis ajouté dans le réacteur de polymérisation avant ou après l'absorption du DMK dans le solvant de polymérisation. Il est important de veiller à ce que la température de la réaction n'augmente pas au cours de la réaction car toute augmentation de température favorise la formation de fonction ester au détriment de la formation de fonction cétonique. La fourchette de température idéale pour obtenir une bonne chimiosélectivité (formation de monomère (A) et donc de fonction cétonique) est -30 à -50°C . Néanmoins, la polymérisation peut se faire aussi à température ambiante avec de très bons résultats mais dans ce cas il est préférable de diminuer la concentration en monomère. La réaction de polymérisation selon l'invention permet d'obtenir une chimiosélectivité $>$ ou $=$ à 95% en moles.

A la fin de la réaction, on neutralise le DMK qui n'a pas réagi avec de l'éthanol puis le contenu du réacteur est filtré. Le PDMK est récupéré, lavé puis séché 1 heure à 100°C sous vide. Le polymère est blanc et possède majoritairement une structure β -cétonique (mesures faites par IRTF). Le procédé de polymérisation en catalyse cationique selon l'invention peut être réalisé en continu avec réutilisation du solvant et du monomère qui n'a pas réagi.

On obtient les résultats suivants (voir tableau 1) selon les conditions opératoires indiquées. Les exemples 1, 2, 3 et 4 ont été réalisés selon l'invention contrairement aux comparatifs 1 et 2.

On constate que les quantités de catalyseurs sont élevées pour Comp 1 et 2 : il faut 17 et 100 fois plus de moles de DMK que de K pour Comp1 et 2 respectivement alors qu'il faut 1687 et 210 fois plus de moles de DMK que de K pour Ex 1 et 2 respectivement. De plus, les temps de polymérisation sont plus longs (180 min pour Comp2, 120 min pour Ex 1 et 2 et 60 min pour Ex4).

Le procédé selon l'invention permet d'avoir une meilleure efficacité du catalyseur et permet de synthétiser des quantités nettement plus importantes de PDMK contrairement aux conditions opératoires des Comp 1 et 2.

Concernant l'Ex3, la masse molaire en poids (M_w) est égale à 300 000 g/mol, la masse molaire en nombre (M_n) est égale à 125 000 g/mol en équivalent polystyrène d'où un indice de polymolécularité ($Ip=M_w/M_n$) égale à 2,4. La polymérisation selon l'invention permet donc d'obtenir une plus grande homogénéité de la longueur des chaînes contrairement à la polymérisation selon l'art antérieur.

Concernant le Comp 2, $M_w=525\ 000$ g/mol, $M_n=57\ 000$ g/mol en équivalent polystyrène d'où $Ip=9,4$.

Pour ce qui est de la sélectivité de la polymérisation, la proportion des motifs ester et cétone dans le polymère est mesuré par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (abrégié IRTF). La proportion des deux motifs est évaluée par le rapport de la Densité Optique de la bande à 1740 cm^{-1} (bande caractéristique des fonctions ester) abrégiée DO1 et de la Densité Optique de la bande à 1388 cm^{-1} (bande caractéristique des fonctions cétone) abrégiée DO2. Cette mesure permet une comparaison des lots entre eux mais n'est pas une mesure directe de la proportion de chaque motif. A titre d'indication, on ne détecte pas de motif ester sur le spectre obtenu par résonance magnétique nucléaire du ^{13}C dans un PDMK avec un rapport ester/cétone = 0.2 (limite de résolution, moins de 5%). Après lavage, pour les exemples Ex1, Ex2, Ex3 les rapports DO1/DO2 sont inférieurs à 0,19 et pour le Comp2 le rapport DO1/DO2 est égale à 0,2. Après lavage, pour l'exemple Ex4 où l'initiation a été réalisée à basse température mais ou la propagation a eu lieu à température ambiante, le rapport DO1/DO2 est égale à 0.3. L'influence de la température est donc importante afin de contrôler la chimiosélectivité. En procédant, à basse température et avec des conditions opératoires contrôlées, il est possible d'obtenir du PDMK ne présentant aucune bande ester sur son spectre IRTF après lavage.

En contre exemple, nous avons réalisé une manipulation dans les mêmes conditions que la manipulation décrite dans l'exemple 4 mais sans ajouter d'o-chloranyl dans la formulation du catalyseur. Dans ce cas, le rendement de polymérisation diminue

de façon importante (16%) avec une durée de polymérisation plus longue (100 minutes). Cette expérience permet donc de valider le rôle d'activateur de l'agent complexant.

A titre d'exemple, La manipulation décrite dans l'exemple 4 a été testée avec du 2-iodo-2-méthylpropane et conduit à des résultats très voisins.

Tableau 1

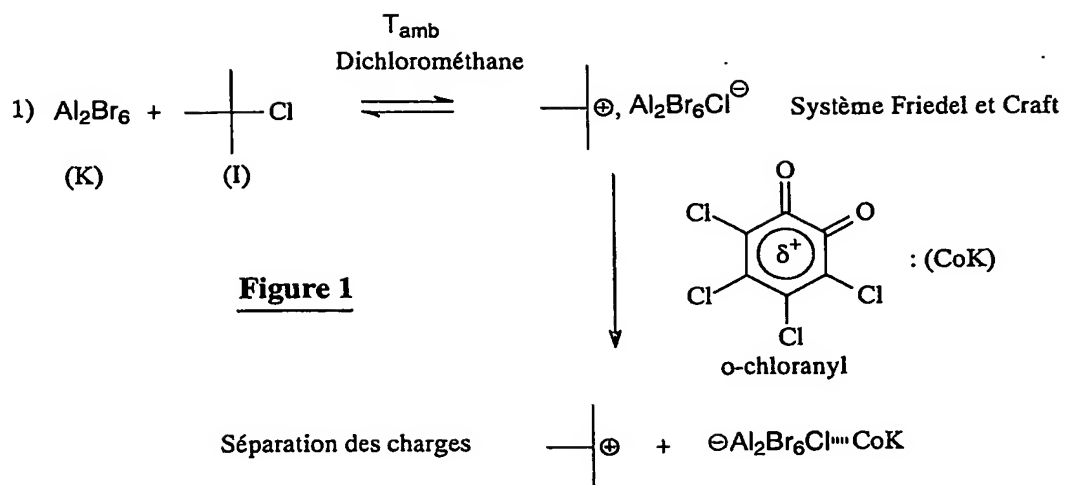
	Ex 1	Ex 2	Ex3	Ex4	Comp 1	Comp 2
Initiateur (I) mole	Chlorure d'isobutyryle 0.0057	Chlorure d'isobutyryle 0.0041	Chlorure de tert-butyle 0.0064	Chlorure de tert-butyle 0.0047	—	—
Catalyseur (K) mole	AlBr ₃ 0.0114	AlCl ₃ 0.0082	AlCl ₃ 0.0064	AlCl ₃ 0.0047	AlBr ₃ 0.0020	AlBr ₃ 0.0020
Co-catalyseur (CoK) mole	o-chloranyl 0.0057	o-chloranyl 0.00412	o-chloranyl 0.0064	o-chloranyl 0.0047	—	—
DMK mole	1.900	1.750	1.500	0.910	0.068	0.220
Solvant ml	CH ₂ Cl ₂ 190	CH ₂ Cl ₂ 190	CH ₂ Cl ₂ 190	CH ₂ Cl ₂	BzNO*/C Cl ₄ 10/10	BzNO*/ CCl ₄ 16.5/19
DMK/(K)	167	210	234	410	17	100
(K)/(I)	2	2	1	1	—	—
Température de la réaction °C	-35	-45	-35	-35 à 25	-45	-30
Durée de polymérisation min	120	120	90	60	45	180
Rendement %	65	70	80	80	50	55
Efficacité de K g de PDMK/mol de K	4780	6600	12890	8880	596	3860
Efficacité de I g de PDMK/mol de I	9540	13200	12890	8880	—	—

REVENDICATIONS

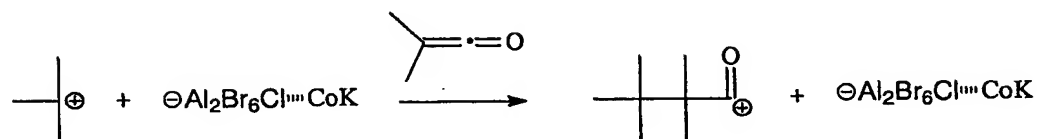
1. Système de catalyse cationique comprenant un initiateur (I), un catalyseur (K) et un co-catalyseur (CoK).
- 5
2. Système catalytique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le co-catalyseur (CoK) est un agent libérant le centre actif de polymérisation de son contre-anion généré par la réaction entre le catalyseur (K) et l'initiateur (I).
- 10
3. Système catalytique selon la revendication 2, caractérisé en ce que le co-catalyseur (CoK) est une molécule possédant au moins une double liaison appauvrie en électron par un groupement électro-attracteur.
- 15
4. Système catalytique selon la revendication 3, caractérisé en ce que le co-catalyseur (CoK) est pris dans le groupe de complexants comprenant l'o-chloranyl (3,4,5,6-tétrachloro-1,2-benzoquinone), le p-chloranyl (2,3,5,6-tétrachloro-1,4-benzoquinone), le nitrobenzène, le trinitrobenzène, le tétracyanoéthylène, le difluoronitrobenzène, le pentafluorobenzène, l'hexafluorobenzène et l'octafluorotoluène.
- 20
5. Système catalytique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur (K) comprend un élément (M) appartenant aux colonnes IB, IIB et A, IIIB et IIIA, IVB et IVA, VB et VA, VIIIB du tableau de classification périodique des éléments.
- 25
6. Système catalytique selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'élément (M) est pris dans le groupe contenant les éléments chimiques B, Ti, Sn, Al, Hf, Zn, Be, Sb, Ga, In, Zr, V, As et Bi.
- 30
7. Système catalytique selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que le catalyseur (K) est un acide de Lewis de formule générale R_nMX_{3-n} pour M un élément appartenant à la colonne IIIA, de formule générale MX_4 pour M un élément appartenant aux colonnes VA, IVA et IVB et de formule générale MX_5 pour M un élément appartenant à la colonne VB avec :
- 35
- R un radical monovalent pris dans le groupe contenant le trifluorométhylsulphonate, les groupements hydrocarbonés de 1 à 12 atomes de carbone de type alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl et des alkoxy ;
 - X un atome d'halogène pris dans le groupe F, Cl, Br et I ;

- n un nombre entier de 0 à 3.

- 5 8. Système catalytique selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que le catalyseur est pris dans le groupe comprenant TiCl_4 , ZrCl_4 , SnCl_4 , VCl_4 , SbF_5 , AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 , BCl_3 , FeCl_3 , EtAlCl_2 , $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$, Et_2AlCl , AlMe_3 et AlEt_3 .
- 10 9. Système catalytique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'initiateur (I) peut être une molécule monofonctionnelle (I1), une molécule difonctionnelle (I2), une molécule substituée par un ou des atomes d'halogène (I3) ou un acide de Brönsted (I4).
10. Procédé de polymérisation cationique de monomères de C3 à C10 mettant en jeu un système catalytique selon l'une des revendications précédentes.
- 15 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les monomères sont pris dans le groupe comprenant diméthylcétène, isobutylène, but-1-ène, 4-méthylpent-1-ène, oct-1-ène, 2-méthylbut-1-ène, 3-méthylbut-1-ène, 2-méthylbut-2-ène, styrène, les styrènes substitués par des radicaux alkyls tels que α -méthylstyrène, p-méthylstyrène, les styrènes halogène-substitués tel que p-chlorostyrène, propylène, isopentène, les monomères vinyliques en générale et les éthers vinyliques en particulier, les dioléfines ou les cyclodioléfines à diènes conjugués tels que 1,3-butadiène, 2,3-diméthyl-1,3-butanediène, hexanediène, myrcène, 6,6-diméthyl-fulvène, pipérylène, isoprène, cyclopentadiène, cyclohexanediène, vinylnorbornène et β -pinène.
- 20 12. Polymère susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications 10 et 11.
- 25 13. Utilisation du système catalytique selon l'une des revendications 1 à 9.



2) Initiation :



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/TR 03/03266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G63/00 C08F4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EGRET H ET AL: "Cationic polymerization of dimethyl ketene" EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS, LONDON, GB, vol. 38, no. 10, October 2002 (2002-10), pages 1953-1961, XP004370332 ISSN: 0014-3057 table 1	1-13
X	US 2002/086959 A1 (BOHNENPOLL MARTIN ET AL) 4 July 2002 (2002-07-04) paragraph '0024!; claims 1-11	1-13
X	WO 01/00686 A (ARNDT ROSENAU MICHAEL ;HOCH MARTIN (DE); PYRLIK OLIVER (DE); SCHER) 4 January 2001 (2001-01-04) claims 1-11	1, 10-13
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *B* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 2004

Date of mailing of the international search report

06/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/TR 03/03266

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>SUGIMOTO H ET AL: "LANTHANOID ALKOXIDE AS A NOVEL INITIATOR FOR THE SYNTHESIS OF POLYESTER VIA POLYMERIZATION OF KETENES" MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 199, no. 8, 1 August 1998 (1998-08-01), pages 1651-1655, XP000785420 ISSN: 1022-1352</p>	
A	<p>FR 2 428 056 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 4 January 1980 (1980-01-04)</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 03/03266

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002086959	A1	04-07-2002	DE 10042118 A1	14-03-2002
			AU 9546301 A	13-03-2002
			BR 0113599 A	15-07-2003
			CA 2420615 A1	07-03-2002
			WO 0218460 A1	07-03-2002
			EP 1315765 A1	04-06-2003
			US 2003199647 A1	23-10-2003
WO 0100686	A	04-01-2001	DE 19929131 A1	28-12-2000
			AU 6263100 A	31-01-2001
			CA 2377249 A1	04-01-2001
			WO 0100686 A1	04-01-2001
			EP 1196452 A1	17-04-2002
			JP 2003503558 T	28-01-2003
FR 2428056	A	04-01-1980	JP 54158489 A	14-12-1979
			DE 2922298 A1	13-12-1979
			FR 2428056 A1	04-01-1980
			NL 7904386 A	07-12-1979
			US 4356295 A	26-10-1982

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/03266

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08G63/00 C08F4/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EGRET H ET AL: "Cationic polymerization of dimethyl ketene" EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS, LONDON, GB, vol. 38, no. 10, octobre 2002 (2002-10), pages 1953-1961, XP004370332 ISSN: 0014-3057 tableau 1	1-13
X	US 2002/086959 A1 (BOHNENPOLL MARTIN ET AL) 4 juillet 2002 (2002-07-04) alinéa '0024!; revendications 1-11	1-13
X	WO 01/00686 A (ARNDT ROSENAU MICHAEL ;HOCH MARTIN (DE); PYRLIK OLIVER (DE); SCHER) 4 janvier 2001 (2001-01-04) revendications 1-11	1,10-13
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 mars 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/04/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Decocker, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/03266

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>SUGIMOTO H ET AL: "LANTHANOID ALKOXIDE AS A NOVEL INITIATOR FOR THE SYNTHESIS OF POLYESTER VIA POLYMERIZATION OF KETENES" MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 199, no. 8, 1 août 1998 (1998-08-01), pages 1651-1655, XP000785420 ISSN: 1022-1352</p>	
A	<p>FR 2 428 056 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 4 janvier 1980 (1980-01-04)</p>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/03266

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002086959 A1	04-07-2002	DE 10042118 A1	14-03-2002
		AU 9546301 A	13-03-2002
		BR 0113599 A	15-07-2003
		CA 2420615 A1	07-03-2002
		WO 0218460 A1	07-03-2002
		EP 1315765 A1	04-06-2003
		US 2003199647 A1	23-10-2003
WO 0100686 A	04-01-2001	DE 19929131 A1	28-12-2000
		AU 6263100 A	31-01-2001
		CA 2377249 A1	04-01-2001
		WO 0100686 A1	04-01-2001
		EP 1196452 A1	17-04-2002
		JP 2003503558 T	28-01-2003
FR 2428056 A	04-01-1980	JP 54158489 A	14-12-1979
		DE 2922298 A1	13-12-1979
		FR 2428056 A1	04-01-1980
		NL 7904386 A	07-12-1979
		US 4356295 A	26-10-1982

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.